

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292787

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.CI.

C08L101/00  
C08K 3/34

(21)Application number : 2002-083596

(22)Date of filing : 25.03.2002

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(72)Inventor : SHIBAYAMA KOICHI

YAGI MOTOHIRO

YONEZAWA MITSUHARU

(30)Priority

Priority number : 2002025773 Priority date : 01.02.2002 Priority country : JP

## (54) METHOD FOR PRODUCING RESIN COMPOSITION AND RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a resin composition by which the resin composition having excellent dynamic properties, dimensional stability, heat resistance, or the like, especially excellent flame retardance with shape retaining effects during combustion and especially suitable for producing sheets or films having a small thickness can simply be obtained.

**SOLUTION:** This method is to produce the resin composition comprising a phyllosilicate in which the average distance between layers of the (001) face measured by a wide angle X-ray diffractometry is  $\geq 3$  nm and a part or all of laminates are  $\leq 5$  layers. The phyllosilicate is dispersed in a thermosetting resin or a mixture of the thermosetting resin with a thermoplastic resin. The method comprises a step of mixing 100 pts.wt. of the thermosetting resin or the mixture of the thermosetting resin with the thermoplastic resin with 0.01-100 pts.wt. of the phyllosilicate and 30-1,000 pts.wt. of an organic solvent and preparing a resin varnish composition and a step of distilling off the organic solvent from the resin varnish composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-292787  
(P2003-292787A)

(43)公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51)Int.Cl.  
C 08 L 101/00  
C 08 K 3/34

識別記号

F I  
C 08 L 101/00  
C 08 K 3/34

テマコード (参考)  
4 J 002

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願2002-83596 (P2002-83596)  
(22)出願日 平成14年3月25日 (2002.3.25)  
(31)優先権主張番号 特願2002-25773 (P2002-25773)  
(32)優先日 平成14年2月1日 (2002.2.1)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002174  
積水化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
(72)発明者 柴山 晃一  
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内  
(72)発明者 八木 元裕  
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内  
(72)発明者 米澤 光治  
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂組成物の製造方法及び樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 力学的物性、寸法安定性、耐熱性等に優れ、特に燃焼時の形状保持効果による優れた難燃性を有し、特に薄厚のシート、フィルムの製造に適した樹脂組成物を簡便に得ることができる樹脂組成物の製造方法を提供する。

【解決手段】 熱硬化性樹脂中又は熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との混合物中に、広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下である層状珪酸塩が分散している樹脂組成物を製造する方法であって、少なくとも、前記熱硬化性樹脂又は前記熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との混合物100重量部に対して前記層状珪酸塩0.01~100重量部及び有機溶媒30~1000重量部を混合して樹脂ワニス組成物を作製する工程と、前記樹脂ワニス組成物から前記有機溶媒を留去する工程とを有する樹脂組成物の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

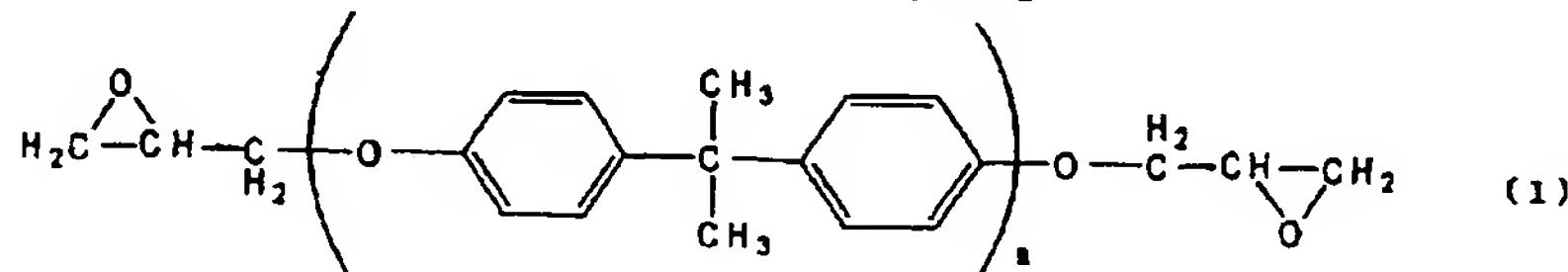
【請求項1】 熱硬化性樹脂中又は熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との混合物中に、広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下である層状珪酸塩が分散している樹脂組成物を製造する方法であつて、少なくとも、前記熱硬化性樹脂又は前記熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との混合物100重量部に対して前記層状珪酸塩0.01~100重量部及び有機溶媒30~1000重量部を混合して樹脂ワニス組成物を作製する工程と、前記樹脂ワニス組成物から前記有機溶媒を留去する工程とを有することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】 有機溶媒は、非プロトン性の極性溶媒であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物の製造方法。

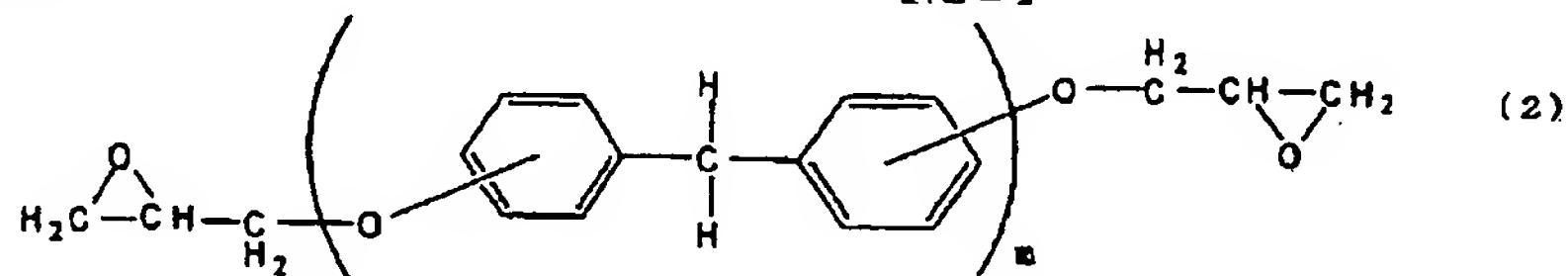
\* 【請求項3】 熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、及び、ビスマレイミドトリアジン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】 熱硬化性樹脂は、少なくともエポキシ樹脂混合物を含有するものであつて、前記エポキシ樹脂混合物は、下記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂、下記一般式(2)で表されるエポキシ樹脂、及び、下記一般式(3)で表されるエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種類のエポキシ樹脂を25重量%以上含有していることを特徴とする請求項1、2又は3記載の樹脂組成物の製造方法。

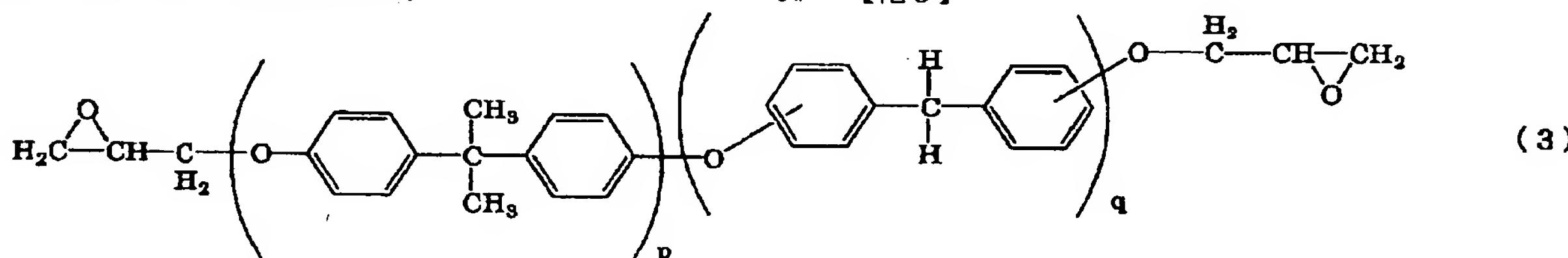
## 【化1】



式中、nは2以上の整数を表す。



式中、mは2以上の整数を表す。



式中、p、qは1以上の整数を表す。

【請求項5】 熱可塑性樹脂は、ポリフェニレンエーテル樹脂、官能基が変性されたポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂又は官能基が変性されたポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン樹脂との混合物、脂環式炭化水素樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルサルファン樹脂、ポリアミドイミド樹脂及びポリエスチルイミド樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】 層状珪酸塩は、モンモリロナイト、ヘクトライト及び膨潤性マイカからなる群より選択される少

なくとも1種であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】 層状珪酸塩は、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオンを含有するものであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の樹脂組成物の製造方法により製造されるものであることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の樹脂組成物の製造方法により製造される樹脂組成物であつて、50kW/m<sup>2</sup>の輻射加熱条件で30分間加熱することにより燃焼させた燃焼残渣を速度0.1cm

／s で圧縮した際の降伏点応力が 4. 9 kPa 以上であることを特徴とする樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、力学的物性、寸法安定性、耐熱性等に優れ、特に燃焼時の形状保持効果による優れた難燃性を有し、特に薄厚のシート、フィルムの製造に適した樹脂組成物を簡便に得ることができる樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に薄厚の成形体を製造するには、熱可塑性樹脂の場合、カレンダー法、T ダイ法やインフレーション法に代表される溶融成形が広く行われており、熱硬化性樹脂の場合、溶液キャスト法が広く用いられている。薄厚の熱硬化性樹脂シート、フィルムは、例えば、ポリイミド等によるフレキシブルプリント基板や、電子機器に用いられる多層プリント基板等に用いられる。上記多層プリント基板は複数層の絶縁基板により構成されており、この絶縁基板として、熱又は光硬化性樹脂シート、熱硬化性樹脂プリプレグ、熱硬化性樹脂をガラスクロスに含浸させた熱硬化性樹脂プリプレグ等が用いられる。

【0003】近年、薄厚の成形体、いわゆるシート、フィルム一般についてダウンサイジングや安価さが特に要求されている。多層プリント基板の分野でも、シート、プリプレグについて、強度、耐熱性及び難燃性等の性能を向上させて基板の高い信頼性を確保したうえで、基板の高密度化や薄型化に伴う薄厚化が要求されているという問題があった。

【0004】一方、樹脂の力学的物性を向上させるためには、一般に無機化合物を樹脂に添加することが行われており、例えば、樹脂の剛性を向上させるためにタルクや炭酸カルシウム等が樹脂に添加される。無機化合物を樹脂に添加することにより力学的物性が向上するのは、樹脂分子が無機化合物の表面に拘束されるためであると考えられ、樹脂の力学的物性を充分に向上させるためには無機化合物と樹脂分子との界面積を大きくとる必要がある。一般的な無機化合物は、数十～数百  $\mu\text{m}$  の大きさで、通常樹脂 100 重量部に対して 100 重量部以上添加される必要がある。しかしながら、無機化合物を大量に添加すると、樹脂本来の韌性や耐衝撃性が低下する、いわゆるトレードオフの状態になったり、軽量性が失われたり、成形性が低下するという問題があった。

【0005】近年、少量の添加で樹脂との大きな界面積が得られる無機化合物として、層状珪酸塩が注目されており、これを樹脂中に剥離分散させることで極めて大きな界面積が得られる。熱可塑性樹脂では、高分子、42 (7月号)、589 (1993)において、ナイロン中に層状珪酸塩を 4. 2 重量% 添加して剥離分散させたことにより引っ張り弾性率が 1. 9 倍向上したことが報告

されている。

【0006】熱硬化性樹脂では、特許第 3014674 号において、有機化した層状珪酸塩とビスフェノール A 型のエポキシ樹脂とを 80°C にて混合した後、更に硬化剤のアミノジフェニルスルフォンと混合し、得られた混合物を 200°C にて圧縮成形することでエポキシ樹脂中に層状珪酸塩を剥離分散する方法が開示されている。しかしながら、上記方法では複雑な工程を必要とするうえ、圧縮成形では、薄厚の成形体等を製造することが困難であるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑み、力学的物性、寸法安定性、耐熱性等に優れ、特に燃焼時の形状保持効果による優れた難燃性を有し、特に薄厚のシート、フィルムの製造に適した樹脂組成物を簡便に得ることができる樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱硬化性樹脂中又は熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との混合物中に、広角 X 線回折測定法により測定した (001) 面の平均層間距離が 3 nm 以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が 5 層以下である層状珪酸塩が分散している樹脂組成物を製造する方法であって、少なくとも、前記熱硬化性樹脂又は前記熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との混合物 100 重量部に対して前記層状珪酸塩 0. 01 ～ 100 重量部及び有機溶媒 30 ～ 1000 重量部を混合して樹脂ワニス組成物を作製する工程と、前記樹脂ワニス組成物から前記有機溶媒を留去する工程とを有する樹脂組成物の製造方法である。以下に本発明を詳述する。

【0009】本発明の樹脂組成物の製造方法は、少なくとも、熱硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との混合物 100 重量部に対して層状珪酸塩 0. 01 ～ 100 重量部及び有機溶媒 30 ～ 1000 重量部を混合して樹脂ワニス組成物を作製する工程を有するものである。上記熱硬化性樹脂とは、常温では液状、半固形状又は固形状等であって常温下又は加熱下で流動性を示す比較的低分子量の物質が、硬化剤、触媒又は熱の作用によって硬化反応や架橋反応等の化学反応を起こして分子量を増大させながら網目状の三次元構造を形成してなる不溶不融性の樹脂を意味する。

【0010】上記熱硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、アニリン樹脂等が挙げられる。なかでも、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ユリア

樹脂、アリル樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂等が好適である。これらの熱硬化性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0011】上記エポキシ樹脂とは、少なくとも1個のオキシラン環（エポキシ基）を有する有機化合物をいう。上記エポキシ樹脂中のエポキシ基の数としては、1分子当たり1個以上であることが好ましく、1分子当たり2個以上であることがより好ましい。ここで、1分子当たりのエポキシ基の数は、エポキシ樹脂中のエポキシ基の総数をエポキシ樹脂中の分子の総数で除算することにより求められる。

【0012】上記エポキシ樹脂としては特に限定されず、従来公知のエポキシ樹脂を用いることができ、例えば、以下に示したエポキシ樹脂（1）～エポキシ樹脂（11）等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0013】上記エポキシ樹脂（1）は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリスフェノールメタントリグリジルエーテル等の芳香族エポキシ樹脂及びこれらの水添化物や臭素化物である。

【0014】上記エポキシ樹脂（2）は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシー-2-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシー-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3,4-エポキシシクロヘキシル）アジペート、ビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロー-3,4-エポキシ）シクロヘキサン-メタージオキサン、ビス（2,3-エポキシシクロヘキシル）エーテル等の脂環族エポキシ樹脂である。かかるエポキシ樹脂（2）のうち市販されているものとしては、例えば、商品名「E H P E - 3 1 5 0」（軟化温度71°C、ダイセル化学工業社製）等が挙げられる。

【0015】上記エポキシ樹脂（3）は、1,4-ブタジオールのジグリジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールのジグリジルエーテル、グリセリンのトリグリジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリジルエーテル、炭素数が2～9（好ましくは2～4）のアルキレン基を含むポリオキシアルキレングリコールやポリ

テトラメチレンエーテルグリコール等を含む長鎖ポリオールのポリグリジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂である。

【0016】上記エポキシ樹脂（4）は、フタル酸ジグリジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリジルエステル、ジグリジル-*p*-オキシ安息香酸、サリチル酸のグリジルエーテルグリジルエステル、ダイマー酸グリジルエステル等のグリジルエステル型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物である。

【0017】上記エポキシ樹脂（5）は、トリグリジルイソシアヌレート、環状アルキレン尿素のN, N'-ジグリジル誘導体、*p*-アミノフェノールのN, N, O-トリグリジル誘導体、*m*-アミノフェノールのN, N, O-トリグリジル誘導体等のグリジルアミン型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物である。

【0018】上記エポキシ樹脂（6）は、グリジル（メタ）アクリレートと、エチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸エステル等のラジカル重合性モノマーとの共重合体である。なお、本明細書において、（メタ）アクリルとは、アクリル又はメタクリルを意味する。

【0019】上記エポキシ樹脂（7）は、エポキシ化ポリブタジエン等の共役ジエン化合物を主体とする重合体又はその部分水添物の重合体における不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したものである。

【0020】上記エポキシ樹脂（8）は、エポキシ化SBS等のような、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック又はその部分水添物の重合体ブロックとを同一分子内にもつブロック共重合体における、共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したものである。

【0021】上記エポキシ樹脂（9）は、1分子当たり1個以上、好ましくは2個以上のエポキシ基を有するポリエステル樹脂である。

【0022】上記エポキシ樹脂（10）は、上記エポキシ樹脂（1）～（9）の構造中にウレタン結合やポリカプロラクトン結合を導入した、ウレタン変成エポキシ樹脂やポリカプロラクトン変成エポキシ樹脂である。

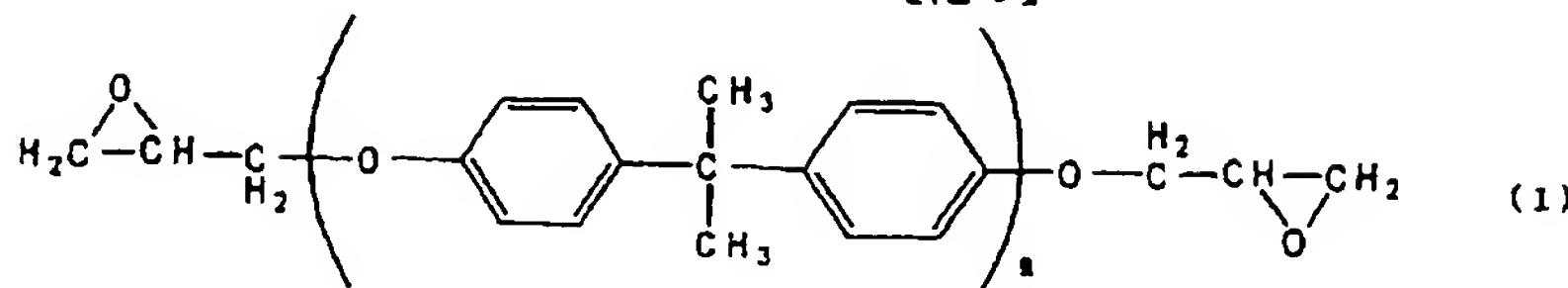
【0023】上記エポキシ樹脂（11）は、上記エポキシ樹脂（1）～（10）にNBR、CTBN、ポリブタジエン、アクリルゴム等のゴム成分を含有させたゴム変成エポキシ樹脂である。

【0024】なかでも、下記一般式（1）で表されるエポキシ樹脂、下記一般式（2）で表されるエポキシ樹脂、及び、下記一般式（3）で表されるエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種類のエポキシ樹脂を25重量%以上含有しているエポキシ樹脂混合物を用いると、これらのエポキシ樹脂は末端のオキシラン環間の距離が比較的大きいため、架橋密度が過度に高くな

らず、韌性に優れたものとなる。好ましくは35重量%以上である。

\*【0025】

\*【化4】

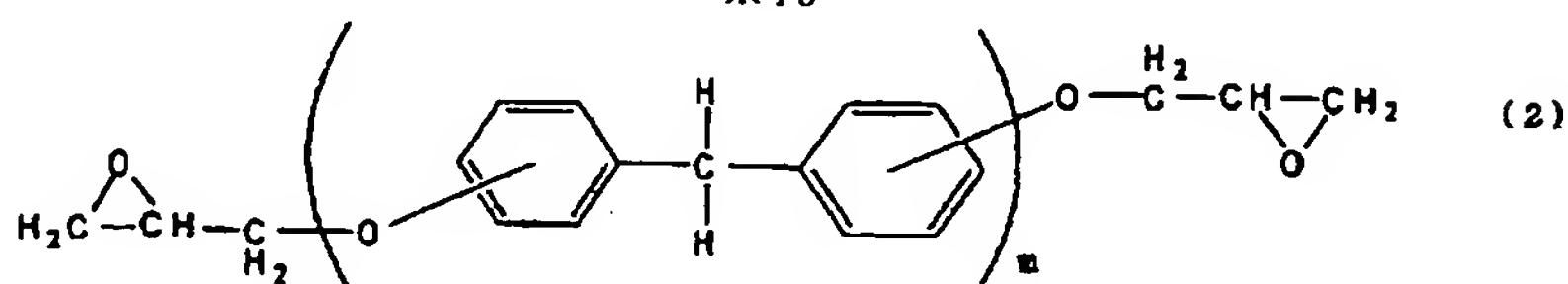


【0026】式中、nは2以上の整数を表す。

【0027】

※【化5】

※10

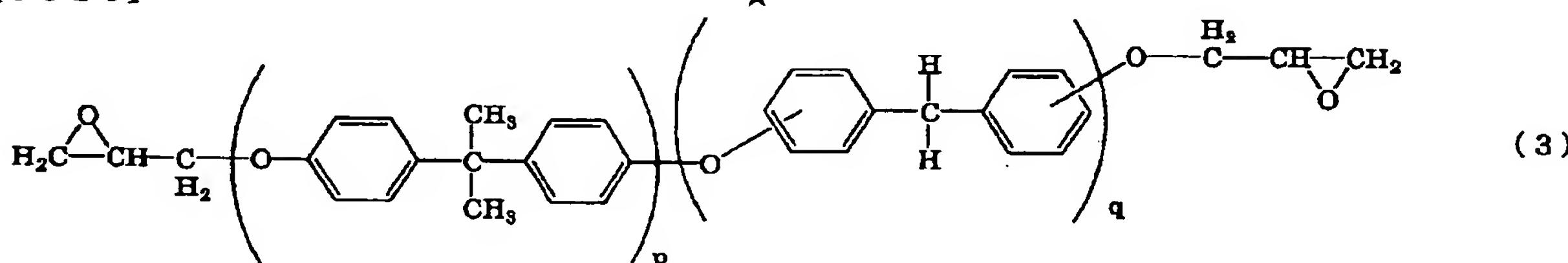


【0028】式中、mは2以上の整数を表す。

【0029】

★【化6】

★



【0030】式中、p、qは1以上の整数を表す。なお、上記一般式(1)及び一般式(2)中、n、mの好ましい上限は400であり、より好ましい下限は3、上限は300である。また、上記一般式(3)中、p+qの好ましい上限は400であり、より好ましい下限は3、上限は300である。

【0031】上記エポキシ樹脂の硬化反応に用いる硬化剤としては特に限定されず、従来公知のエポキシ樹脂用の硬化剤を用いることができ、例えば、アミン化合物、アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等の化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒドロジド化合物、メラミン化合物、酸無水物、フェノール化合物、熱潜在性カチオン重合触媒、光潜在性カチオン重合開始剤、ジシアニアミド及びその誘導体等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0032】上記アミン化合物としては特に限定されず、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンpentアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン及びその誘導体；メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3,9-ビス

(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等の環状脂肪族アミン及びその誘導体；m-キシレンジアミン、 $\alpha$ -(m/pアミノフェニル)エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族アミン及びその誘導体等が挙げられる。

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

30

ン、ピコリン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビスシクロ(5,4,0)ウンデセン-1及びその誘導体等が挙げられる。

【0035】上記イミダゾール化合物としては特に限定されず、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール及びその誘導体等が挙げられる。

【0036】上記ヒドラジド化合物としては特に限定されず、例えば、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、7,11-オクタデカジエン-1,18-ジカルボヒドラジド、エイコサン二酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド及びその誘導体等が挙げられる。

【0037】上記メラミン化合物としては特に限定されず、例えば、2,4-ジアミノ-6-ビニル-1,3,5-トリアジン及びその誘導体等が挙げられる。

【0038】上記酸無水物としては特に限定されず、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリート、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、クロレンド酸無水物及びその誘導体等が挙げられる。

【0039】上記フェノール化合物としては特に限定されず、例えば、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、p-クレゾールノボラック、t-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール及びその誘導体等が挙げられる。

【0040】上記熱潜在性カチオン重合触媒としては特に限定されず、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、ベンジルスルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンジルピリジニウム塩、ベンジルホスホニウム塩等のイオン性熱潜在性カチオン重合触媒；N-ベンジルフタルイミド、芳香族スルホン酸エステル等の非イオン性熱潜在性カチオン重合触媒が挙げられる。

【0041】上記光潜在性カチオン重合開始剤としては特に限定されず、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、芳香族

ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩及び芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩類、並びに、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体及びアリールシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体類等のイオン性光潜在性カチオン重合開始剤；ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスホナート等の非イオン性光潜在性カチオン重合開始剤が挙げられる。

【0042】上記熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル樹脂をグリシジル基、イソシアネート基、アミノ基等の熱硬化性を有する官能基で変性した樹脂等が挙げられる。これらの熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0043】上記熱硬化性ポリイミド樹脂としては、分子主鎖中にイミド結合を有する樹脂であれば特に限定されず、具体的には、例えば、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸との縮合重合体、芳香族ジアミンとビスマレイミドとの付加重合体であるビスマレイミド樹脂、アミノ安息香酸ヒドラジドとビスマレイミドとの付加重合体であるポリアミノビスマレイミド樹脂、ジシアネート化合物とビスマレイミド樹脂とからなるビスマレイミドトリアジン樹脂等が挙げられる。なかでもビスマレイミドトリアジン樹脂が好適に用いられる。これらの熱硬化性ポリイミド樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0044】上記ユリア樹脂としては、尿素とホルムアルデヒドとの付加縮合反応で得られる熱硬化性樹脂であれば特に限定されない。上記ユリア樹脂の硬化反応に用いられる硬化剤としては特に限定されず、例えば、無機酸、有機酸、酸性硫酸ナトリウムのような酸性塩からなる顕在性硬化剤；カルボン酸エステル、酸無水物、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム等の塩類のような潜在性硬化剤が挙げられる。なかでも、貯蔵寿命等から潜在性硬化剤が好ましい。

【0045】上記アリル樹脂としては、ジアリルフタレートモノマーの重合及び硬化反応によって得られるものであれば特に限定されない。上記ジアリルフタレートモノマーとしては、例えば、オルソ体、イソ体、テレ体が挙げられる。硬化反応の触媒としては特に限定されないが、例えば、t-ブチルパーセンゾエートとジーt-ブチルパーオキシドとの併用が好適である。

【0046】上記ケイ素樹脂としては、分子鎖中にケイ素-ケイ素結合、ケイ素-炭素結合、シロキサン結合又はケイ素-窒素結合を含むものであれば特に限定されず、具体的には、例えば、ポリシロキサン、ポリカルボシラン、ポリシラザン等が挙げられる。

【0047】上記ベンゾオキサジン樹脂としては、ベン

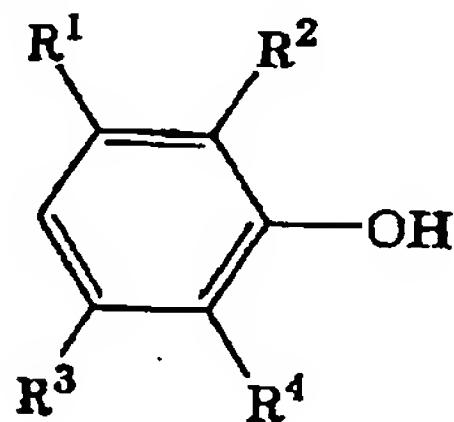
ゾオキサジンモノマーのオキサジン環の開環重合によって得られるものであれば特に限定されない。上記ベンゾオキサジンモノマーとしては特に限定されず、例えば、オキサジン環の窒素にフェニル基、メチル基、シクロヘキシル基等の官能基が結合したもの等が挙げられる。

【0048】上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリフェニレンエーテル樹脂、官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂と、ポリスチレン樹脂等のポリフェニレンエーテル樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂と相溶し得る熱可塑性樹脂との混合物；脂環式炭化水素樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂、ポリエーテルサルファン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸エステル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂等が挙げられる。なかでも、ポリフェニレンエーテル樹脂、官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン樹脂との混合物、脂環式炭化水素樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルサルファン樹脂、ポリアミドイミド樹脂及びポリエステルイミド樹脂等が好適に用いられる。これらの熱可塑性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0049】上記ポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記式（4）に示した繰り返し単位からなるポリフェニレンエーテル単独重合体又はポリフェニレンエーテル共重合体である。

【0050】

【化7】



(4)

【0051】上記式（4）中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又はアルコキシル基を表す。これらのアルキル基、アラルキル基、アリール基及びアルコキシル基は、それぞれ官能基で置換されていてよい。

【0052】上記ポリフェニレンエーテル単独重合体としては特に限定されず、例えば、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル

-6-エチル-1, 4-フェニレン）エーテル、ポリ（2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-n-プロピル-1, 4-フェニレン）エーテル、ポリ（2, 6-ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン）エーテル等が挙げられる。

【0053】上記ポリフェニレンエーテル共重合体としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル単独重合体の繰り返し単位中に2, 3, 6-トリメチルフェノール等のアルキル三置換フェノール等を一部含有する共重合体や、これらのポリフェニレンエーテル共重合体に更にスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーの1種又は2種以上がグラフト共重合された共重合体等が挙げられる。これらのポリフェニレンエーテル樹脂は、それぞれ単独で用いられてもよく、組成、成分、分子量等の異なるものが2種以上併用されてもよい。

【0054】上記官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル樹脂が無水マレイン酸基、グリシジル基、アミノ基、アリル基等の官能基の1種又は2種以上で変性されたもの等が挙げられる。これらの官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。上記官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂を熱可塑性樹脂として用いると、架橋反応することにより樹脂組成物の力学的物性、耐熱性、寸法安定性等をより向上させることができる。

【0055】上記ポリフェニレンエーテル樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン樹脂との混合物としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル樹脂又は上記官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂と、スチレン単独重合体；スチレンとα-メチルスチレン、エチルスチレン、t-ブチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーの1種又は2種以上との共重合体；スチレン系エラストマー等のポリスチレン樹脂との混合物等が挙げられる。上記ポリスチレン樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。また、これらのポリフェニレンエーテル樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン樹脂との混合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0056】上記脂環式炭化水素樹脂としては、高分子鎖中に環状の炭化水素基を有する炭化水素樹脂であれば特に限定されず、例えば、環状オレフィン、すなわちノルボルネン系モノマーの単独重合体又は共重合体等が挙

げられる。これらの脂環式炭化水素樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0057】上記環状オレフィンとしては特に限定されず、例えば、ノルボルネン、メタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノドデカヒドロアントラセン、ジメタノデカヒドロアントラセン、トリメタノドデカヒドロアントラセン、ジシクロペニタジエン、2, 3-ジヒドロシクロペニタジエン、メタノオクタヒドロベンゾインデン、ジメタノオクタヒドロベンゾインデン、メタノデカヒドロベンゾインデン、ジメタノデカヒドロベンゾインデン、メタノオクタヒドロフルオレン、ジメタノオクタヒドロフルオレンやこれらの置換体等が挙げられる。これらの環状オレフィンは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0058】上記ノルボルネン等の置換体における置換基としては特に限定されず、例えば、アルキル基、アルキリデン基、アリール基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ピリジル基、ハロゲン原子等の公知の炭化水素基や極性基が挙げられる。これらの置換基は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0059】上記ノルボルネン等の置換体としては特に限定されず、例えば、5-メチル-2-ノルボルネン、5, 5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン等が挙げられる。これらのノルボルネン等の置換体は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0060】上記脂環式炭化水素樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ジェイエスアール (JSR) 社製の商品名「アートン」シリーズや日本ゼオン社製の商品名「ゼオノア」シリーズ等が挙げられる。

【0061】上記熱可塑性ポリイミド樹脂としては特に限定されず、例えば、分子主鎖中にイミド結合とエーテル結合とを有するポリエーテルイミド樹脂、分子主鎖中\*

$$\text{形状異方性効果} = \frac{\text{薄片状結晶の積層面の表面積}}{\text{薄片状結晶の積層側面の表面積}} \quad (5)$$

【0067】上記層状珪酸塩の層間に存在する交換性金属カチオンとは、層状珪酸塩の薄片状結晶表面に存在するナトリウムやカルシウム等の金属イオンを意味し、これらの金属イオンは、カチオン性物質とのカチオン交換性を有するため、カチオン性を有する種々の物質を上記層状珪酸塩の結晶層間に挿入 (インターラート) することができる。

【0068】上記層状珪酸塩のカチオン交換容量としては特に限定されないが、好ましい下限は50ミリ等量/100g、上限は200ミリ等量/100gである。5

\*にイミド結合とアミド結合とを有するポリアミドイミド樹脂、分子主鎖中にイミド結合とエステル結合とを有するポリエステルイミド樹脂等が挙げられる。これらの熱可塑性ポリイミド樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0062】上記ポリエーテルエーテルケトン樹脂としては特に限定されず、例えば、ジハロゲノベンゾフェノンとヒドロキノンとを重縮合して得られるもの等が挙げられる。

10 【0063】上記樹脂ワニス組成物を作製する工程において、上記熱硬化性樹脂又は上記熱硬化性樹脂と上記熱可塑性樹脂との混合物に対して層状珪酸塩が混合される。なお、本明細書において、層状珪酸塩とは、層間に交換性金属カチオンを有する層状の珪酸塩鉱物を意味し、天然物であってもよく、合成物であってもよい。上記層状珪酸塩としては特に限定されず、例えば、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト、バイデライト、スティブンサイト及びノントロナイト等のスメクタイト系粘土鉱物、膨潤性マイカ、バーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられる。なかでも、モンモリロナイト、ヘクトライト、膨潤性マイカからなる群より選択される少なくとも1種が好適に用いられる。これらの層状珪酸塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

20 【0064】上記層状珪酸塩の結晶形状としては特に限定されないが、平均長さの好ましい下限は0.01μm、上限は3μm、厚さの好ましい下限は0.001μm、上限は1μm、アスペクト比の好ましい下限は20、上限は500であり、平均長さのより好ましい下限は0.05μm、上限は2μm、厚さのより好ましい下限は0.01μm、上限は0.5μm、アスペクト比のより好ましい下限は50、上限は200である。

30 【0065】上記層状珪酸塩は、下記式(5)で定義される形状異方性効果が大きいことが好ましい。形状異方性効果の大きい層状珪酸塩を用いることにより、樹脂組成物から得られる樹脂は優れた力学的物性を有するものとなる。

#### 【0066】

##### 【数1】

$$\text{形状異方性効果} = \frac{\text{薄片状結晶の積層面の表面積}}{\text{薄片状結晶の積層側面の表面積}} \quad (5)$$

0ミリ等量/100g未満であると、カチオン交換により層状珪酸塩の結晶層間にインターラートされるカチオン性物質の量が少なくなるために、結晶層間が充分に非極性化 (疎水化) されないことがある。200ミリ等量/100gを超えると、層状珪酸塩の結晶層間の結合力が強固になりすぎて、結晶薄片が剥離し難くなることがある。

【0069】上記層状珪酸塩としては、化学処理されることにより熱硬化性樹脂中又は熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との混合物中への分散性を向上されたものが好まし

い。かかる層状珪酸塩を、以下、有機化層状珪酸塩ともいう。上記化学処理としては、例えば、以下に示す化学修飾(1)法～化学修飾(6)法によって実施することができる。これらの化学修飾法は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0070】上記化学修飾(1)法は、カチオン性界面活性剤によるカチオン交換法ともいい、具体的には、ポリフェニレンエーテル樹脂等の低極性樹脂を用いて本発明の樹脂組成物を得る際に予め層状珪酸塩の層間をカチオン性界面活性剤でカチオン交換し、疎水化しておく方法である。予め層状珪酸塩の層間を疎水化しておくことにより、層状珪酸塩と低極性樹脂との親和性が高まり、層状珪酸塩を低極性樹脂中により均一に微分散させることができる。

【0071】上記カチオン性界面活性剤としては特に限定されず、例えば、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられる。なかでも、層状珪酸塩の結晶層間を充分に疎水化できることから、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオンを含有する、炭素数6以上のアルキル鎖を有する4級アンモニウム塩が好適に用いられる。

【0072】上記4級アンモニウム塩としては特に限定されず、例えば、トリメチルアルキルアンモニウム塩、トリエチルアルキルアンモニウム塩、トリブチルアルキルアンモニウム塩、トリヘキシルアルキルアンモニウム塩、トリオクチルアルキルアンモニウム塩、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、ジブチルジアルキルアンモニウム塩、メチルベンジルジアルキルアンモニウム塩、ジベンジルジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルメチルアンモニウム塩、トリアルキルエチルアンモニウム塩、トリアルキルブチルアンモニウム塩、芳香環を有する4級アンモニウム塩、トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来の4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリブロピレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩、ポリブロピレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩等が挙げられる。なかでも、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレン-N-ラウリル-N、N-ジメチルアンモニウム塩等が好適である。これらの4級アンモニウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0073】上記4級ホスホニウム塩としては特に限定されず、例えば、ドデシルトリフェニルホスホニウム塩、メチルトリフェニルホスホニウム塩、ラウリルトリ

メチルホスホニウム塩、ステアリルトリメチルホスホニウム塩、トリオクチルホスホニウム塩、ジステアリルジメチルホスホニウム塩、ジステアリルジベンジルホスホニウム塩等が挙げられる。これらの4級ホスホニウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0074】上記化学修飾(2)法は、化学修飾(1)法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基を分子末端に1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0075】上記水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基としては特に限定されず、例えば、アルコキシ基、グリシジル基、カルボキシル基(二塩基性酸無水物も包含する)、水酸基、イソシアネート基、アルデヒド基等が挙げられる。上記水酸基と化学結合し得る官能基を有する化合物又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基を有する化合物としては特に限定されず、例えば、上記官能基を有する、シラン化合物、チタネート化合物、グリシジル化合物、カルボン酸類、アルコール類等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0076】上記シラン化合物としては特に限定されず、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのシラン化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0077】上記化学修飾(3)法は、化学修飾(1)法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基を、水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基と化学的親和性の大きい官能基と、反応性官能基を分子末端に1個以上有する化合物とで化学処理する方法で

ある。

【0078】上記化学修飾(4)法は、化学修飾(1)法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面を、アニオン性界面活性を有する化合物で化学処理する方法である。

【0079】上記アニオン性界面活性を有する化合物としては、イオン相互作用により層状珪酸塩を化学処理できるものであれば特に限定されず、例えば、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、不飽和アルコール硫酸エステル塩等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0080】上記化学修飾(5)法は、上記アニオン性界面活性を有する化合物のうち、分子鎖中のアニオン部位以外に反応性官能基を1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0081】上記化学修飾(6)法は、化学修飾(1)法～化学修飾(5)法のいずれかの方法で化学処理された有機化層状珪酸塩に、更に、例えば、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル樹脂のような層状珪酸塩と反応可能な官能基を有する樹脂を、熱硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との混合物として用いる方法である。

【0082】上記樹脂ワニス組成物を作製する工程において、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂との混合物100重量部に対する層状珪酸塩の配合量は0.1～100重量部である。0.1重量部未満であると、樹脂組成物における難燃性や力学的物性の改善効果が小さくなり、100重量部を超えると、樹脂組成物の溶液粘度が高くなりすぎて、塗工が困難となるばかりか、乾燥して得られた樹脂の密度が高くなり、機械的強度も低下することから実用性に乏しくなる。配合量の好ましい下限は1重量部、上限は50重量部である。1重量部未満であると、樹脂組成物における力学的物性や難燃性の改善効果が顕著でなくなることがある。配合量のより好ましい下限は5重量部、上限は20重量部である。5～20重量部であると、樹脂組成物における力学的物性、工程適性において問題となる領域はなく、充分な難燃性が得られる。

【0083】上記樹脂ワニス組成物を作製する工程において、上記熱硬化性樹脂又は上記熱可塑性樹脂との混合物に対して有機溶媒を混合して樹脂ワニス組成物を作製する。上記有機溶媒としては特に限定されず、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、酢酸、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、

ニトロメタン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、クロロベンゼン、アニソール、ジフェニルエーテル、ピリジン、ニトロベンゼン等が挙げられる。なかでも、層状珪酸塩を分散するには極性有機溶媒が好ましく、より好ましくは非プロトン性の極性有機溶媒である。非プロトン性の極性有機溶媒とは、強い水素結合の形成に適した水素を持たない極性有機溶媒を意味し、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、n,n-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド等が挙げられる。これら有機溶媒は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0084】上記有機溶媒の配合量としては、上記樹脂、層状珪酸塩の配合量及び有機溶媒の種類により最適量は異なるが、一般に樹脂濃度、層状珪酸塩濃度共に低い方が好ましく、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂との混合物100重量部及び層状珪酸塩0.01～100重量部に対して30～1000重量部が混合される。30重量部未満であると、樹脂組成物の溶液粘度が高すぎて、キャストが困難である。1000重量部を超えると、溶液キャスト時の塗工不良が生じたり、厚膜化が困難となったりすることがある。上記有機溶媒の配合量の好ましい下限は100重量部、より好ましい下限は150重量部以上であり、層状珪酸塩よりも多く配合されることが好ましい。

【0085】本発明の製造方法から得られる樹脂組成物が、その特性を改質することを目的に添加剤を含有する場合には、上記樹脂ワニス組成物を作製する工程においてこれらの添加剤を配合することができる。上記添加剤としては特に限定されず、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、例えば、熱可塑性エラストマー類、架橋ゴム、オリゴマー類、造核剤、酸化防止剤(老化防止剤)、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、防曇剤等を配合することができる。これらはそれぞれ単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0086】上記熱可塑性エラストマー類としては特に限定されず、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等が挙げられる。樹脂との相溶性を高めるために、これらの熱可塑性エラストマーを官能基変性したものであってもよい。これらの熱可塑性エラストマー類は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0087】上記架橋ゴムとしては特に限定されず、例えば、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。樹脂との相溶性を高めるために、これらの架橋ゴムを官能基変性したも

のであることが好ましい。上記官能基変性した架橋ゴムとしては特に限定されず、例えば、エポキシ変性ブタジエンゴムやエポキシ変性ニトリルゴム等が挙げられる。これらの架橋ゴム類は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0088】上記オリゴマー類としては特に限定されず、例えば、無水マレイン酸変性ポリエチレンオリゴマー等が挙げられる。これらのオリゴマー類は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0089】上記樹脂ワニス組成物を作製する方法としては、層状珪酸塩と有機溶媒とをあらかじめ混合しておき、得られた混合物と樹脂又は樹脂溶液とを混合する方法が好ましい。上記混合には、流星式攪拌装置、ホモジナイザー、メカノケミカル攪拌機等を用いることが好ましい。

【0090】本発明の樹脂組成物の製造方法は、少なくとも、上記樹脂ワニス組成物から上記有機溶媒を留去する工程を有するものである。上記留去の方法としては特に限定されず、樹脂ワニス組成物の組成に応じて選択される。

【0091】本発明の樹脂組成物の製造方法によれば、上記熱硬化性樹脂中又は上記熱硬化性樹脂と上記熱可塑性樹脂との混合物中に、広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下である層状珪酸塩が分散している樹脂組成物を製造することができる。上記平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下であるように層状珪酸塩を分散することにより、熱硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との混合物と、層状珪酸塩との界面面積は充分\*30  
5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合(%) = (Y/X) × 100 (6)

【0095】また、層状珪酸塩の積層体における積層数としては、層状珪酸塩の分散による効果を得るために5層以下であることが好ましく、より好ましくは3層以下であり、更に好ましくは1層である。

【0096】本発明の樹脂組成物は、樹脂と層状珪酸塩との界面面積が充分に大きいことにより、樹脂と層状珪酸塩の表面との相互作用が大きくなり、溶融粘度が高まり成形性が向上することに加え、常温から高温までの広い温度領域で弾性率等の力学的物性が向上し、樹脂のガラス転移点又は融点以上の高温でも力学的物性を保持することができ、高温時の線膨張率も低く抑えることができる。かかる理由は明らかではないが、ガラス転移点又は融点以上の領域においても、微分散状態の層状珪酸塩が一種の疑似架橋点として作用しているためにこれら物性が発現すると考えられる。一方、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離が適度なものとなると、燃焼時に、層状珪酸塩の薄片状結晶が移動して難燃被膜となり得る焼結体を形成しやすくなる。この焼結体は、燃焼時の早い段階で形成されるので、外界からの酸素の供給を遮断するの

\*に大きく、かつ、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離は適度なものとなり、力学物性、難燃性の改善効果が得られる。かかる本発明の樹脂組成物の製造方法により製造された樹脂組成物もまた本発明の1つである。

【0092】上記平均層間距離の好ましい上限は5nmである。5nmを超えると、層状珪酸塩の結晶薄片が層毎に分離して相互作用が無視できるほど弱まるので、本発明の樹脂組成物における燃焼時の被膜形成が遅くなり、難燃性の向上が充分に得られないことがある。なお、本明細書において、層状珪酸塩の平均層間距離とは、層状珪酸塩の薄片状結晶を層とみなした場合における層間の距離の平均を意味し、X線回折ピーク及び透過型電子顕微鏡撮影、すなわち、広角X線回折測定法により算出することができるものである。

【0093】上記一部又は全部の積層体が5層以下であるように層状珪酸塩を分散するとは、具体的には、層状珪酸塩の薄片状結晶間の相互作用が弱められて薄片状結晶の積層体の一部又は全部が分散していることを意味する。好ましくは、層状珪酸塩の積層体の10%以上が5層以下にして分散されており、層状珪酸塩の積層体の20%以上が5層以下にして分散されていることがより好ましい。なお、5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合は、樹脂組成物を透過型電子顕微鏡により5万～10万倍に拡大して観察し、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の全層数X及び5層以下の積層体として分散している積層体の層数Yを計測することにより、下記式(6)から算出することができる。

【0094】

【数2】

$$\text{層状珪酸塩の割合(%)} = (Y/X) \times 100 \quad (6)$$

みならず、燃焼により発生する可燃性ガスをも遮断することができ、本発明の樹脂組成物は優れた難燃性を発現する。

【0097】更に、樹脂中では無機物に比べて気体分子の方がはるかに拡散しやすく、樹脂中を拡散する際に気体分子は無機物を迂回しながら拡散するので、ガスバリア性が向上する。同様にして気体分子以外に対するバリア性も向上し、耐溶剤性、吸湿性、吸水性等が向上する。これにより、例えば、多層プリント配線板での銅回路からの銅のマイグレーションを抑制することができる。更に、樹脂中の微量添加物が表面にブリードアウトしてメッキ不良等の不具合が発生することを抑制することができる。

【0098】本発明の製造方法によれば、50kW/m<sup>2</sup>の輻射加熱条件で30分間加熱することにより燃焼させた燃焼残渣を速度0.1cm/sで圧縮した際の降伏点応力が4.9kPa以上である樹脂組成物を得ることができる。かかる樹脂組成物もまた本発明の1つである。上記降伏点応力が4.9kPa以上であることによ

り、微小な力で燃焼残渣の崩壊が起こることがなく、充分な難燃性を得ることができる。すなわち、難燃性を充分なものとするためには、燃焼終了時まで焼結体がその形状を保持し、難燃被膜としての機能を充分に発現する必要がある。上記降伏点応力は15.0 kPa以上であることが好ましい。なお、上記燃焼試験は、ASTM E 1354に準拠することにより行うことができる。

【0099】本発明の樹脂組成物は、熱硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との混合物と、層状珪酸塩とを含有することにより、優れた力学的物性や透明性、耐湿性等を有し、分子鎖の拘束によるガラス転移点温度や耐熱変形温度の上昇に基づく耐熱性の向上や熱線膨張率の低減、結晶形成における層状珪酸塩の造核効果や耐湿性の向上等に伴う膨潤抑制効果等に基づく寸法安定性の向上等が図られている。また、本発明の樹脂組成物では、燃焼時に層状珪酸塩による焼結体が形成されるので燃焼残渣の形状が保持され、延焼を防止することができ、優れた難燃性を発現する。更に、金属水酸化物等のノンハロゲン難燃剤と組み合わせることで、環境にも配慮しつつ、高い力学的物性等と高い難燃性とを両立することができる。また、本発明の樹脂組成物が上述の特定の構造を有するエポキシ樹脂を一定量以上含有する場合には、層状珪酸塩の高度な分散による諸物性の向上に加えて、硬化後の一定の柔軟性や韌性をも示すことができる。

【0100】本発明の樹脂組成物は、層状珪酸塩が通常の無機充填剤のように多量に配合しなくとも優れた力学的物性等を付与することから薄い成形体に加工でき、多層プリント基板の高密度化、薄型化に対応して本発明の樹脂組成物を薄厚化することにより得られる絶縁基板用材料は、優れた難燃性、力学的物性、高温物性、耐熱性及び寸法安定性等の諸性能を発現できる。

【0101】本発明の樹脂組成物の製造方法を用いることにより、溶液キャスト法等を利用して、薄厚の成形体、いわゆるシート、フィルム等の任意の形状に成形した樹脂組成物を容易に得ることができ、多層プリント基板の高密度化や薄型化に対応した絶縁基板用材料を提供することができる。

#### 【0102】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0103】(実施例1) ビスフェノールF型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製、エピクロン830L VP) 57.7重量部、BTレジン(三菱瓦斯化学社製、BT2100B) 15.7重量部及びネオペンチルグリコールジグリシルエーテル15.7重量部からなるエポキシ樹脂組成物 89.1重量部、カップリング剤として $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー社製、A-187) 2.1重量部、硬化触媒としてアセチルアセトン鉄(日本化学産業社製)

触媒としてアセチルアセトン鉄(日本化学産業社製)

1. 1重量部、層状珪酸塩としてジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された膨潤性フッ素マイカ(copekemical社製、ソマシフMAE-100) 7.7重量部、及び、有機溶媒としてメチルエチルケトン(和光純薬社製、特級) 200重量部を加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、更に流星式攪拌機にて混合した。その後、脱泡し、樹脂/層状珪酸塩溶液を得た。次いで、得られた樹脂/層状珪酸塩溶液を鋳型に入れた状態で溶媒を自然乾燥により留去した後、110°Cで3時間加熱し、更に160°Cで3時間加熱して硬化させ、厚さ2mm及び100μmの板状成形体である絶縁基板用材料を作製した。

【0104】(実施例2) ビスフェノールF型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製、エピクロン830L VP) 57.7重量部、BTレジン(三菱瓦斯化学社製、BT2100B) 15.7重量部及びネオペンチルグリコールジグリシルエーテル15.7重量部からなるエポキシ樹脂組成物 89.1重量部、カップリング剤として $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー社製、A-187) 2.1重量部、硬化触媒としてアセチルアセトン鉄(日本化学産業社製)

1. 1重量部、層状珪酸塩としてジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された膨潤性フッ素マイカ(copekemical社製、ソマシフMAE-100) 7.7重量部、難燃剤として水酸マグネシウム(協和化学工業社製、キスマ5J) 70重量部、及び、有機溶媒としてメチルエチルケトン(和光純薬社製、特級) 200重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、脱泡し、樹脂/層状珪酸塩溶液を得た。次いで、得られた樹脂/層状珪酸塩溶液を鋳型に入れた状態で溶媒を自然乾燥により留去した後、110°Cで3時間加熱し、更に160°Cで3時間加熱して硬化させ、厚さ2mm及び100μmの板状成形体である絶縁基板用材料を作製した。

【0105】(実施例3) 小型押出機(日本製鋼所社製、TEX30)中に、固体エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製、エピコート1007) 90重量部、層状珪酸塩としてジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された天然モンモリロナイト(豊順洋行社製、New S-Ben D) 10重量部、及び、難燃剤として水酸化マグネシウム(協和化学工業社製、キスマ5J) 100重量部を加え、100°Cで溶融混練してストランド状に押出し、押出されたストランドをペレタイザーによりペレット化した。

【0106】このペレット100重量部をメチルエチルケトン/ジメチルホルムアミド(DMF; 和光純薬社製、特級)混合溶媒(1:1; 重量比) 150重量部に溶解し、硬化剤としてジシアジアミド(ビィ・ティ・アイ・ジャパン社製、CG-1200)を固体エポキシ

分90重量部に対して3重量部、硬化触媒（四国化成社製、キュアゾール2E4MZ）を固体エポキシ分90重量部に対して3重量部この溶液に加え充分に攪拌した後、脱泡して、樹脂／層状珪酸塩溶液を得た。次いで、得られた樹脂／層状珪酸塩溶液を鋳型に入れた状態で溶媒を自然乾燥により留去した後、110°Cで3時間加熱し、更に160°Cで3時間加熱して硬化させ、厚さ2mm及び100μmの板状成形体である絶縁基板用材料を作製した。

【0107】（実施例4）小型押出機（日本製鋼所社製、TEX30）中に、固体エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製、エピコート1007）90重量部、層状珪酸塩としてジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された天然モンモリロナイト（豊順洋行社製、New S-Ben D）10重量部、合成シリカ（三菱マテリアル社製、エルシル（球状品））70重量部、及び、難燃剤として水酸化マグネシウム（協和化学工業社製、キスマ5J）70重量部を加え、100°Cで溶融混練してストランド状に押出し、押出されたストランドをペレタイザーによりペレット化した。

【0108】このペレット100重量部をメチルエチルケトン/DMF混合溶媒（1:1；重量比）200重量部に溶解し、硬化剤としてジシアジアミド（ビィ・ティ・アイ・ジャパン社製、CG-1200）を固体エポキシ分90重量部に対して3重量部、硬化触媒（四国化成社製、キュアゾール2E4MZ）を固体エポキシ分90重量部に対して3重量部この溶液に加え充分に攪拌した後、脱泡して、樹脂／層状珪酸塩溶液を作製した。次いで、得られた樹脂／層状珪酸塩溶液を鋳型に入れた状態で溶媒を自然乾燥により除去した後、110°Cで3時間加熱し、更に160°Cで3時間加熱して硬化させ、厚さ2mm及び100μmの板状成形体である絶縁基板用材料を作製した。

【0109】（実施例5）小型押出機（日本製鋼所社製、TEX30）中に、熱可塑性樹脂としてポリフェニレンエーテル樹脂（旭化成社製、ザイロンX9102）40重量部、ゴム成分としてエポキシ変性ブタジエンゴム（ナガセケムテックス社製、デナレックスR-45EP-T）10重量部、層状珪酸塩としてジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された膨潤性フッ素マイカ（コーポケミカル社製、ソマシフMAE-100）10重量部、及び、難燃剤として水酸化マグネシウム（協和化学工業社製、キスマ5J）50重量部を加え、280°Cで溶融混練してストランド状に押出し、押出されたストランドをペレタイザーによりペレット化した。

【0110】このペレット100重量部をトルエン200重量部に溶解し、この溶液に液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ダウケミカル日本社製、D.E.R.331L）をポリフェニレンエーテル樹脂100重量部に

対して150重量部になるように加え、更に、硬化剤としてジシアジアミド（ビィ・ティ・アイ・ジャパン社製、CG-1200）を固体エポキシ分100重量部に対して3重量部、硬化触媒（四国化成社製、キュアゾール2E4MZ）を固体エポキシ分100重量部に対して3重量部、有機溶媒としてDMF200重量部を、この溶液に加え充分に攪拌した後、脱泡して、樹脂／層状珪酸塩溶液を作製した。次いで、得られた樹脂／層状珪酸塩溶液を鋳型に入れた状態で溶媒を自然乾燥により留去した後、110°Cで3時間加熱し、更に160°Cで3時間加熱して硬化させ、厚さ2mm及び100μmの板状成形体である絶縁基板用材料を作製した。

【0111】（実施例6）ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ダウケミカル日本社製、D.E.R.331L）45重量部及び固体エポキシ樹脂（東都化成社製、YP55）45重量部からなるエポキシ樹脂組成物90重量部、ジシアジアミド（アデカ社製、アデカハードナーEH-3636AS）3.15重量部、変性イミダゾール（アデカ社製、アデカハードナーEH-3366S）1.35重量部、層状珪酸塩としてトリオクチルメチルアンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライト（コーポケミカル社製、ルーセンタイトSTN）10重量部、及び、有機溶媒としてDMF（和光純薬社製、特級）400重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、脱泡し、樹脂／層状珪酸塩溶液を得た。次いで、得られた樹脂／層状珪酸塩溶液をポリエチレンテレフタレートのシート上に塗布した状態で溶媒を自然乾燥により留去した後、110°Cで3時間加熱し、更に170°Cで30分間加熱して硬化させ、厚さ2mm及び100μmの板状成形体である絶縁基板用材料を作製した。

【0112】（実施例7）有機溶媒をメチルエチルケトン（和光純薬社製、特級）に変更した以外は実施例6と同様にして、厚さ2mm及び100μmの板状成形体である絶縁基板用材料を作製した。

【0113】（実施例8）層状珪酸塩をジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された天然モンモリロナイト（豊順洋行社製、New S-Ben D）に、有機溶媒をテトラヒドロフラン（THF；和光純薬社製、特級）に変更した以外は実施例6と同様にして、厚さ2mm及び100μmの板状成形体である絶縁基板用材料を作製した。

【0114】（実施例9）フェノールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製、N-770）72重量部及びトリアジン構造含有フェノールノボラック樹脂（大日本インキ化学工業社製、EXB-9820）28重量部からなるエポキシ樹脂組成物100重量部、層状珪酸塩としてトリオクチルメチルアンモニウム塩で有機化処理が施された合成ヘクトライト（コーポケミカル社製、ルーセンタイトSTN）11重量部、及び、有

機溶媒としてDMF（和光純薬社製、特級）430重量部をビーカーに加え、攪拌機にて1時間攪拌した後、脱泡し、樹脂／層状珪酸塩溶液を得た。次いで、得られた樹脂／層状珪酸塩溶液をポリエチレンテレフタレートのシート上に塗布した状態で溶媒を自然乾燥により留去した後、110°Cで3時間加熱し、更に170°Cで1時間加熱して硬化させ、厚さ2mm及び100μmの板状成形体である絶縁基板用材料を作製した。

【0115】（実施例10）有機溶媒をメチルエチルケトン（和光純薬社製、特級）に変更した以外は実施例9と同様にして、厚さ2mm及び100μmの板状成形体である絶縁基板用材料を作製した。

【0116】（比較例1）膨潤性フッ素マイカ（コープケミカル社製、ソマシフMAE-100）7.7重量部の代わりに、平均粒子径50μmの炭酸カルシウム7.7重量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして、厚さ2mm及び100μmの板状成形体である絶縁基板用材料を作製した。

【0117】<評価>実施例1、2、3、4、5、6、7、8、9、10及び比較例1で作製した絶縁基板用材料の性能を以下の項目について評価した。結果は表1及\*

5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合

【0121】（3）燃焼時の形状保持性、最大発熱速度及び燃焼残渣の被膜強度  
ASTM E 1354「建築材料の燃焼性試験方法」に準拠して、100mm×100mmに裁断した厚さ2mmの板状成形体にコーンカロリーメーターによって50kW/m<sup>2</sup>の熱線を照射して燃焼させた。このときの燃焼前後の板状成形体の形状の変化を目視で観察し、最大発熱速度（kW/m<sup>2</sup>）を測定した。また、燃焼残渣について、強度測定装置を用いて速度0.1cm/sで圧縮し、被膜強度（kPa）を測定した。燃焼時の形状保持性は、燃焼前後の板状成形体の形状変化について、下記判定基準により評価した。

\*び表2に示した。

【0118】（1）層状珪酸塩の平均層間距離

X線回折測定装置（リガク社製、RINT1100）を用いて、厚さ2mmの板状成形体中の層状珪酸塩の積層面の回折より得られる回折ピークの2θを測定し、下記式（7）のブラックの回折式により、層状珪酸塩の（001）面間隔dを算出し、得られたdを平均層間距離（nm）とした。

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

上記式（7）中、λは1.54であり、θは回折角を表す。

【0119】（2）5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合

厚さ100μmの板状成形体を透過型電子顕微鏡により10万倍で観察し、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の全層数X及び5層以下で分散している層状珪酸塩の層数Yを計測し、下記式（6）により5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合（%）を算出した。

【0120】

【数3】

$$5\text{層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合} (\%) = (Y/X) \times 100 \quad (6)$$

○：形状変化は微少であった。

×：形状変化が激しかった。

【0122】（4）常温破断伸度

引張試験装置（オリエンテック社製テンションUCT-500）を用いて、23°C、湿度50%の条件で、幅10mm×長さ100mmに裁断した厚さ100μmの板状成形体をチャック間距離50mm、引張速度1mm/分で引張試験を行ったときの常温破断伸度（%）を測定した。

【0123】

【表1】

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5	
	ヒスフェノールF型 エポキシ樹脂	57.7	ヒスフェノールF型 エポキシ樹脂	57.7	固形エポキシ 樹脂	90	固形エポキシ 樹脂	90	ヒスフェノールA型 エポキシ樹脂	60
樹脂	BTレジン	15.7	BTレジン	15.7	固形エポキシ 樹脂	90	固形エポキシ 樹脂	90	ポリフェニレン エーテル樹脂	40
	ネオヘンチルグリコール グリジンエーテル	15.7	ネオヘンチルグリコール グリジンエーテル	15.7						
層状硅酸塩	膨潤性フッ素マイカ	7.7	膨潤性フッ素マイカ	7.7	モンモリナイト	10	モンモリナイト	10	膨潤性フッ素マイカ	10
有機溶剤	メチルエチルケトン	200	メチルエチルケトン	200	メチルエチルケトン/ DMF	150*1 DMF	メチルエチルケトン/ DMF	200*2 トルエン/DMF	メチルエチルケトン/ DMF	400*3 トルエン/DMF
	γ-グリジトキシ プロピルトリメチ キシジテル	2.1	γ-グリジトキシブロ ピルトリメチキシジテ	2.1	ジシアノシアミド	3	ジシアノシアミド	3	エポキシ変性 フタジエンゴム	10
その他			アセチルアセトン鉄	1.1	硬化触媒	3	硬化触媒	3	ジシアノシアミド	3*4
	アセチルアセトン鉄	1.1	水酸化 マグネシウム	70	水酸化 マグネシウム	100	水酸化 マグネシウム	70	硬化触媒	3*4
平均層間距離 (nm)	3.5<	3.5<			3.5<		3.5<		3.5<	
5層以下の積層体 として分散している 層状硅酸塩の割合(%)	10<	10<			10<		10<		10<	
燃焼時形状 保持性	○	○			○		○		○	
最大発熱速度 (kW/m <sup>2</sup> )	490	300			310		280		290	
燃焼度の 被膜強度 (kPa)	5	9			9		9		9	
常温破断伸度(%)	6.5	5.0			5.5		7.0		6.0	

\*1: 固形エポキシ樹脂、モンモリナイト、水酸化マグネシウムからなるペレット100重量部に対する添加重量部  
 \*2: 固形エポキシ樹脂、モンモリナイト、水酸化マグネシウム、合成シリカからなるペレット100重量部に対する添加重量部  
 \*3: ポリフェニレンエーテル樹脂、エポキシ変性フタジエンゴム、膨潤性フッ素マイカ、水酸化マグネシウムからなるペレット100重量部に対する添加重量部  
 \*4: 固形エポキシ樹脂100重量部に対する添加重量部

	実施例6			実施例7			実施例8			実施例9			実施例10			比較例1		
	ピ'スフェノール A型エボキシ 樹脂	45	ピ'スフェノール A型エボキシ 樹脂	72	ピ'スフェノールF型 エボキシ樹脂	57.7												
樹脂	圆形 エボキシ 樹脂	45	圆形 エボキシ 樹脂	72	BTレジン	15.7												
層状珪酸塩	合成 ヘクトライト	10	合成 ヘクトライト	28	ネオベンチルグリコール グリジルエーテル	15.7												
有機溶剤	DMF	400	メチルエチル ケトン	400	メチルエチル ケトン	400	メチルエチル ケトン	400	DMF	430	メチルエチル ケトン	430	メチルエチルケトン	430	メチルエチルケトン	200		
その他	ジシアノ ジアミド	3.15	ジシアノ ジアミド	3.15	ジシアノ ジアミド	3.15	ジシアノ ジアミド	3.15	—	—	—	—	—	—	γ-グリジトキシジアミ ドトリメキシジアミ	2.1		
	変性 イミダゾール	1.35	変性 イミダゾール	1.35	変性 イミダゾール	1.35	変性 イミダゾール	1.35	—	—	—	—	—	—	アセチルアセトン鉄	1.1		
平均層間距離 (nm)	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	—	炭酸カルシウム	7.7	
5層以下の積層体 として分散している 層状珪酸塩の割合(%)	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	10<	—	—	—	
燃焼時形状 保持性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	—	
最大発熱速度 (kW/m <sup>2</sup> )	420	440	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	425	330	330	650	—	
燃焼残さの 被膜強度(kPa)	8	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	1	—	
常温破断伸度(%)	8.5	10.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	7.0	—	

【0125】表1及び表2より、実施例1、2、3、4、5、6、7、8、9及び10で作製した板状成形体は、いずれも含有する層状珪酸塩の平均層間距離が3 nm以上であり、かつ、5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合が10%以上であり、燃焼時の形状保持性に優れていた。また、難燃被膜となる焼結体を形成しやすかったことから、最大発熱速度が遅く、燃焼残渣の被膜強度も4.9 kPa以上であった。これに対

し、層状珪酸塩の代わりに炭酸カルシウムを用いて作製した比較例1の板状成形体は、炭酸カルシウムが層状に分散しておらず、燃焼時の形状保持性が悪く、最大発熱速度がかなり速く、燃焼残渣の被膜強度が極端に低かった。

## 【0126】

【発明の効果】本発明によれば、力学的物性、寸法安定性、耐熱性等に優れ、特に燃焼時の形状保持効果による

優れた難燃性を有し、特に薄厚のシート、フィルムの製造に適した樹脂組成物を簡便に得ることができる樹脂組

成物の製造方法を提供することができる。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AA011 AA021 BC021 BF051  
CC031 CC161 CC171 CD001  
CF211 CH071 CH091 CM021  
CM041 CN031 CP031 DJ006  
DJ056 FA016 GQ01

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**